

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-81877

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)3月28日
 C 09 J 3/14 J D J 7038-4 J
 // C 08 L 53/02 L L Y 6944-4 J
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 粘着剤組成物

⑯ 特 願 昭62-238178

⑰ 出 願 昭62(1987)9月22日

⑱ 発 明 者 阪 上 俊 規 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 板 越 昭 作 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑳ 発 明 者 外 山 靖 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ㉑ 発 明 者 宮 地 巧 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

粘 着 剤 組 成 物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体であって、該ブロック共重合体が、一般式(A-B)_n、A-(B-A)_n、(A-B)_ℓ-Y

(式中、Aは芳香族ビニル重合体ブロック、Bは共役ジエン重合体ブロック、nは1以上の整数、ℓは2～8の整数、Yはカップリング剤残基を表わす。)

で表わされ、かつ芳香族ビニル化合物の結合含量が10～50重量%であり、共役ジエン部分のビニル結合含有量が20～40%である芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を必須成分とする粘着剤組成物。

(2) 芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体のM_w/M_n値が、1.4～2.0である特許請求の範囲第(1)項記載の粘着剤組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体組成物に係り、粘着剤組成物などにある有用な特定の構造を有する芳香族ビニル系ブロックと共役ジエン系ブロックとからなるブロック共重合体組成物に関する。

〔従来の技術〕

芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体は高温で熱可塑性を示し、しかも常温では天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を有することから、粘着剤、服物、熱可塑性樹脂改質、アスファルトブレンド等に広く利用されている。

しかし、近年その使用量が増加すると共に用途も多様化しつつあり、用途が多様化するにつれて多種用途で要求される諸特性を十分満足できないという問題が生じ、例えば、粘着剤分野では低溶解粘度、高凝集力でかつ適度なクックを有するブロック共重合体が望まれている。

芳香族ビニルと共役ジエンからなるブロック共

重合体はアニオン重合の技術分野では公知のものであり、例えば、特公昭40-23798号公報および特公昭46-32415号公報に開示されている。しかしながら、これらの方法で得られるブロック共重合体を粘着剤として用いても、上記の要求を満足することはできないという問題があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は以上の如き事情に基づいて鋭意研究を重ねた結果、特定構造のブロック共重合体を用い、ブロック共重合体中の共役ジエン重合体中の1, 2ビニル結合量を特定の範囲に設定することにより、優れた粘着特性を有する熱溶融型粘着剤が得られることを見い出して完成されたものであって、その目的は粘着剤に適用されたときに、低溶融粘度、高凝集力でかつ適度なタックを有する熱溶融型の粘着剤組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体組成物において、該ブロック共

重体は、さらに好ましくは22~38%である。共役ジエンのビニル結合量が20%以下では高温時の保持力が不十分であり、ビニル結合量が40%以上では低温時のタックが不十分である。

前記ブロック共重合体 $(A-B)_n$ 、 $A \leftarrow (B-A)_n$ はアルキルリチウム系開始剤を用い、リビング重合またはアニオン重合することにより得ることができる。

すなわち、ベンゼン、シクロヘキサン、 n -ヘキサンの如き炭化水素から選ばれた不活性溶媒中に、 n -ブチルリチウム、セコブチルリチウムの如き有機リチウム系化合物を加え、さらに共役ジエンのビニル結合調節剤として、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類などの極性化合物を添加し、次にスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、

重合体が一般式 $(A-B)_n$ 、 $A \leftarrow (B-A)_n$ 、 $(A-B)_{\ell-Y}$

(式中、 A は芳香族ビニル重合体ブロック、 B は共役ジエン重合体ブロック、 n は1以上の整数、 ℓ は2~8の整数、 Y はカップリング剤残基を表わす。)

で表わされ、かつ芳香族ビニル化合物の結合含量が10~50重量%であり、共役ジエン部分のビニル結合含有量が20~40%の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を必須成分とする粘着剤組成物に関する。

〔発明の具体的説明〕

本発明のブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物の結合含量は10~50重量%、好ましくは15~40重量%である。芳香族ビニル化合物結合含量が10重量%以下では高温時の保持力が不十分であり、芳香族ビニル化合物結合含量が50重量%以上では低温時のタックが不十分である。

さらに、ブロック共重合体の共役ジエン部分の結合構造のうちのビニル結合含有量が20~40

重量%、さらに好ましくは22~38%である。共役ジエンのビニル結合量が20%以下では高温時の保持力が不十分であり、ビニル結合量が40%以上では低温時のタックが不十分である。

またブロック共重合体 $(A-B)_{\ell-Y}$ は、ブロック共重合体 $A-B$ をジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族化合物、ジブロモメタン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタンなどのジハロゲン化炭化水素類、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジプロモシラン、ジエチルジプロモシランなどのジアルキルハロゲン化シラン類、テトラクロロシラン、テトラプロモシランなどのハロゲン化シラン類の如きカップリング剤を用いてカップリングすることにより得られる。

さらに、前記ブロック共重合体 $(A-B)_n$ 、

$A-(B-A)_n$ については、前記の不活性溶媒中に、前記の有機リチウム化合物と芳香族ビニルモノマーを2回以上に分割添加して重合することによっても得られ、また前記ブロック共重合体 ($A-B$) $l-Y$ についても同様に、有機リチウム化合物と芳香族ビニルモノマーおよび/または共役ジエンモノマーとカップリング剤を、各々2回以上に分割添加して重合することによっても得ることができる。

本発明のブロック共重合体の分子量分布は特に制限されるものではないが、好ましくは、 M_w/M_n で1.4~2.0である。この範囲にすることによって、より一層低溶融粘度で、高い凝集力が得られる。

これらのブロック共重合体組成物を粘着剤に用いる場合、粘着付与剤を配合するのが好ましい。この粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成ポリテルペン系樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族炭化

水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂が好ましい。

これらの粘着付与剤は1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。粘着付与剤の配合量は前記共重合体組成物100重量部に対して20~400重量部が好ましく、さらに好ましくは50~300重量部である。この粘着付与剤の配合量が上記の範囲外では、適切な溶融粘度および凝集力が得られなくなるおそれがある。

さらに軟化剤を配合することができる。この軟化剤としては、ナフテン系、パラフィン系、アロマ系のプロセスオイルなどを単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。軟化剤の配合量は前記共重合体組成物100重量部に対して0~200重量部が好ましく、さらに好ましくは20~150重量部である。軟化剤の配合量が200重量部を越える場合には、時間の経過と共に軟化剤が接着表面に浸み出してきて、好ましくない影響を与える。

さらに上記以外に必要なに応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、炭酸カルシウム、タル

ク、クレー、酸化チタン、シリカ、炭酸マグネシウム、カーボンブラックなどの無機充てん剤、着色剤、パラフィンワックス、低分子量ポリエチレンワックスなどのワックス類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂、天然ゴムやIR、SBR、BR、IIR、EP、EPDM、NBR、CRなどの合成ゴムおよびJSRTR2000 (日本合成ゴム製)、タフブレンA (旭化成工業製)、KRATON KX65 (シェル化学製) などの市販のスチレンブタジエン系ブロック共重合体、JSR SIS500 (日本合成ゴム製)、クインタック3420、3430、3435 (日本ゼオン製)、KRATON D1107、D1117 (シェル化学製)、EUROPRENE SOLT190 (ENICHEM、製) などの市販のスチレンイソブレン系ブロック共重合体などを加えてもよい。

以上の粘着剤組成物の各成分は、一般の槽式混合機、密閉式ニーダーなどを用いて、通常加熱下において、必要な場合には窒素ガス雰囲気中で混

合することができる。

このようにして得られる粘着剤組成物は、紙オムツにおける不織布の接着、各種軽量プラスチック成形品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、ラベル類などに有効であり、さらに各種粘着テープとしても有効である。

[実施例]

以下に本発明の実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明が限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例で使用したブロック共重合体は、以下に示す方法で製造したものを使用した。

ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物含量および共役ジエン中のビニル結合量は赤外分析 (検量線法) により求めた。

また、 M_w/M_n の測定は以下の方法によった。
 M_w/M_n の測定方法

竹内著、ゲルパーミエーションクロマトグラフ、丸善刊、に準じて次のように測定した。

① 分子量既知の標準ポリレン（東洋ソーダ製、単分散ポリスチレン）を使用して、分子量 M とその GPC (Gel Permeation Chromatograph) カウントを測定し、分子量 M と EV (Elution Volume) の相関図校正曲線を作図する。この時のポリスチレンの濃度は、0.02重量%とする。

標準ポリスチレンによる相関図校正曲線をユニバーサル法により試料の校正曲線に補正する。

② GPC測定法により、試料のGPCパターンをとり、前記①により M を知る。その際のサンプル調整条件およびGPC測定条件は、以下の通りである。

サンプル調整

- (a) α -ジクロロベンゼン溶媒に老化防止剤 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.08重量%を添加、溶解する。
- (b) 試料が0.1重量%になるように α -ジクロロベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。
- (c) 三角フラスコを120℃に加熱し、約60

分間攪拌し、溶液をさせる。

(d) その溶液をGPCにかける。なお、GPC装置内で自動的に0.5 μ 焼結フィルターでろ過させる。

GPC測定条件

- (a) 装置 Waters社製150C型
- (b) カラム 東洋ソーダ製Hタイプ
- (c) サンプル量 500 μ l
- (d) 温度 120℃
- (e) 流速 1ml/min
- (f) カラム総理論段数

$$1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$$

(アセトンによる測定値)

ポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体

(A-B) ①の製造法

洗浄、乾燥した攪拌機、ジャケット付きのオートクレープに、窒素雰囲気下でシクロヘキサン/ n -ペンタン=9/1混合液2000g、テトラヒドロフラン1.6gを仕込んだ後、内部温度を60℃にした。

次に n -ブチルリチウム1.2gを含むヘキサン溶液を添加後、スチレン160gを添加し、30分重合した。

スチレンの重合転化率は100%であった。次いでブタジエン340gを添加して30分重合した。ブタジエンの重合転化率は100%であった。

なお、重合中は温度が60~70℃になるように調節した。

重合終了後、重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、シクロヘキサン/ n -ペンタンを加熱除去してブロック共重合体を得た。

得られたポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体(A-B) ①中の結合スチレン量は32重量%であり、ポリブタジエン部のビニル結合量は25%であった。

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体

A-B-A ①の製造法

前述と同じオートクレープにシクロヘキサン/ n -

n -ペンタン=9/1混合液2000g、テトラヒドロフラン1.6gを仕込んだ後、内部温度を60℃にした。

次に n -ブチルリチウム0.6gを含むヘキサン溶液を添加後、スチレン80gを添加し30分重合した。スチレンの重合転化率は100%であった。

次いでブタジエン340gを添加し30分重合した。ブタジエンの重合転化率は100%であった。最後にスチレン80gを添加し30分重合した。スチレンの重合転化率は100%であった。

なお、重合中は温度が60~70℃になるように調節した。

重合終了後、重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、シクロヘキサン/ n -ペンタンを加熱除去してブロック共重合体を得た。

得られたポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体A-B-A ①中の総スチレン量は32重量%であり、ポリブタジエン

部のビニル結合量は25%であった。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体

A-B-A ②の製造法

テトラヒドロフランの添加量を3.4gとした外は、前記ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体A-B-A ①と同様にして得た。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体

A-B-A ③の製造法

テトラヒドロフランの添加量を0.2gとした外は、前記ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体A-B-A ①と同様にして得た。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体

A-B-A ④の製造法

テトラヒドロフランの添加量を5gとした外は、前記ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン

ヒドロフラン1.6gを仕込んだ後、内部温度を60℃にした。

次にn-ブチルリチウム0.9gを含むヘキサン溶液を添加後、スチレン160gを添加し30分重合した。スチレンの重合転化率は100%であった。次いでブタジエン160gを添加し30分重合した。ブタジエンの重合転化率は100%であった。次にモノメチルジクロロシラン0.2gを添加し10分間重合した。

さらに以下に示す操作を3回くり返した。

① ブタジエン90g添加30分重合、モノメチルジクロロシラン0.2g添加10分重合。

② ブタジエン60g添加30分重合、モノメチルジクロロシラン0.2g添加10分重合。

③ ブタジエン30g添加30分重合、モノメチルジクロロシラン0.2g添加10分重合。

なお、重合中は温度が60～70℃になるように調節した。重合終了後、重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、シクロヘキサン/n-ペンタンを加熱除

去してブロック共重合体A-B-A ①と同様にして得た。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体

A-B-A ⑤の製造法

スチレンの添加量20g、ブタジエンの添加量460gとした外は、前記ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体A-B-A ①と同様にして得た。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体

A-B-A ⑥の製造法

スチレンの添加量150g、ブタジエンの添加量200gとした外は、前記ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体A-B-A ①と同様にして得た。

ポリスチレンーポリブタジエンブロック共重合体

(A-B)₂Y ①の製造法

前述と同じオートクレーブにシクロヘキサン/n-ペンタン=9/1混合液2000g、テトラ

去してブロック共重合体を得た。

<実施例1～4>

表-1に示す組成を有する各ブロックコポリマーなどの配合物を130℃に加熱したラボプラストミルに入れ、窒素雰囲気中で60分間混合することにより、均一で滑らかに流れる粘着剤組成物を得た。

この粘着剤組成物を熔融状態で取り出し、アプリケータでポリエステルフィルム上に厚み35ミクロンになるようにコーティングし、粘着テープサンプルを作製した。この粘着テープサンプルについてタック(10℃)、保持力(40℃)および熔融粘度(180℃)の各物性を測定し表-1に示す。

前記各物性の測定は以下の方法によって行なった。

タック：PCTC #6ローリングボールタック法

角度21.5°の傾斜板上を7/16インチの径を有する鋼球をころがし、水平板上に貼ったテープサンプルの上で止まる距離を求める。

ただし、10℃の環境温度で測定する場合、助走距離は15cmとした。

保持力：JISZ1524

テープサンプルを15mm幅に切り、SUS304板に一定面積15mm×20mmで接着し、テープの一端に荷重1.2kgを吊り下げ、接着面がはがれて落下するまでの時間を求める。ただし、環境温度は50℃で行なった。

熔融粘度：

HAAKE回転粘度計ロトビスコRV-12を用いて、180℃、ずり速度400S⁻¹で熔融粘度を求めた。

<比較例1>

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体A-B-A③を用いて、実施例1～3と同様にして粘着剤組成物を得た。

このものは熔融粘度(180℃)が小さくタック(10℃)が十分であるが、保持力(50℃)に劣るものであった。

<比較例2>

<比較例5>

市販ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体KRATON K×65* (シェル化学製)を用いて実施例1～4と同様にして粘着剤組成物を得た。

このものはタック(10℃)は十分であるが、熔融粘度(180℃)が大であった。

* ST=28

V=11%

【発明の効果】

本発明のブロック共重合体組成物を粘着剤に用いた場合、低熔融粘度、高凝集力でかつ適度なタックを有する熱溶融型の粘着剤組成物が得られ、例えば紙オムツ製造時の不織布の接合、各種軽量プラスチック成形品固定用裏糊に有用であり、産業上の利用価値は極めて大きい。

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体A-B-A④を用いて、実施例1～3と同様にして粘着剤組成物を得た。このものは熔融粘度(180℃)が小さく保持力(50℃)が十分であるが、タック(10℃)に劣るものであった。

<比較例3>

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体A-B-A⑤を用いて実施例1～4と同様にして粘着剤組成物を得た。

このものは熔融粘度(180℃)が小さくタック(10℃)が十分であるが、保持力(50℃)に劣るものであった。

<比較例4>

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体A-B-A⑥を用いて実施例1～4と同様にして粘着剤組成物を得た。

このものは保持力(50℃)は十分であるが、熔融粘度(180℃)が大でタック(10℃)に劣るものであった。

表 - 1

ブロック共重合体 A - B			ブロック共重合体 A - B - A			ブロック共重合体 (A - B) ₂ - Y			実 施 例				比 較 例						
	ビニル 結合量	結合スチ レン量	Mw/ Mn	ビニル 結合量	結合スチ レン量	Mw/ Mn	ビニル 結合量	結合スチ レン量	Mw/ Mn	1	2	3	4	1	2	3	4	5	
①	25%	32%	1.2	①	25%	32%	1.2	①	25%	32%	1.6	100	100	70	100	100	100	100	市 販 品 K R A T O N
				②	35%	32%	1.2												
				③	15%	32%	1.2												
				④	45%	32%	1.2												
				⑤	25%	8%	1.2												
				⑥	25%	60%	1.2												
水添脂肪族系樹脂 (1)										150	150	150	150	150	150	150	150	150	
プロセスオイル (2)										80	80	80	80	80	80	80	80	80	
老化防止剤 (3)										2	2	2	2	2	2	2	2	2	
タ ッ ク									10℃	cm	5	8	4	4	4	18	4	23	4
保 持 力									50℃	分	220	230	290	140	10	230	2	250	120
溶 融 粘 度									180℃	cp	3400	3400	3500	2800	3300	3400	3300	5800	5100
(1) 荒 川 化 学 製 アルコンM100																			
(2) 出 光 興 産 製 ダイアナプロセスオイルPS32																			
(3) チバ・ガイギー製 イルガノックス1010																			
(4) シェル化学製 KRATON KX65																			